

## Bibliographic Information

**Preparation of 1-(tetrahydro-3-furanylmethyl)-2-(nitroiminyl)-1,3,5-triazine derivatives as insecticides and method for production thereof.** Odaka, Kenji; Kinoshita, Katsutoshi; Wakita, Takeo; Shiraishi, Shiro; Oonuma, Kazutomi. (Mitsui Toatsu Chemicals, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1995), 13 pp. CODEN: JKXXAF JP 07173157 A2 19950711 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 94-243115 19941006. Priority: JP 93-266800. CAN 123:256770 AN 1995:842601 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

## Patent Family Information

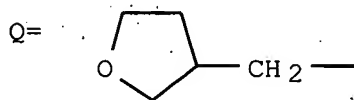
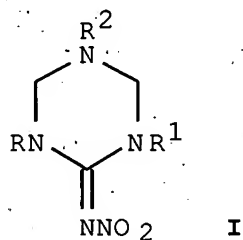
Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
JP 07173157	A2	19950711	JP 1994-243115	19941006
JP 3258502	B2	20020218		

## Priority Application Information

JP 1993-266800 19931026

## Abstract

The title compds. [I; R = Q; R1 = H, C1-5 alkyl, C2-5 alkenyl, C2-5 alkynyl, (un)substituted CH2Ph; R2 = H, C1-5 alkyl, (un)substituted CH2Ph] are prep'd., e.g. by amination of MeSC(:NNO2)NHR1 (R1 = same as above) with (tetrahydro-3-furanyl)methylamine (Q-NH2) and cyclocondensation of the resulting guanidine deriv. QNHC(:NNO2)NHR1 (R1 = same as above) with formaldehyde and amine R2NH2. Thus, a mixt. of Q-NH2 3.0, MeSC(:NNO2)NH2 4.30, 4-dimethylaminopyridine 0.1 g, and 20 mL MeOH was refluxed for 8 h to give, after silica gel chromatog., 1.30 g QNHC(:NNO2)NH2. A mixt. of the latter compd. 1.10, 35% aq. formaldehyde 1.53, and 40% aq. MeNH2 0.69 g, and 20 mL EtOH was heated with stirring at 50° for 4 h to give, after silica gel chromatog., 1.50 g I (R = Q, R1 = H, R2 = Me), which (0.30 g) was treated with NaH in DMF at 50° with stirring for 30 min and methylated by MeI at 70° with stirring for 2 h to give, after silica gel chromatog., 0.15 g II (R = Q, R1 = R2 = Me) (II). II sprayed on rice seedlings at 100 ppm killed 100% female adult *Laodelphax striatellus* and *Nephotettix cincticeps*.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173157

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 7 D 405/06	2 5 1			
A 0 1 N 43/64	1 0 4			
51/00				
// (C 0 7 D 405/06				
251:08				

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全13頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-243115	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区佃が岡三丁目2番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月6日	(72) 発明者	小高 建次 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-266800	(72) 発明者	木下 勝敏 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)10月26日	(72) 発明者	藤田 健夫 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

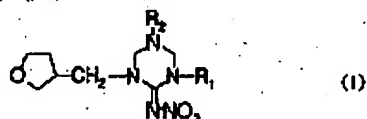
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 殺虫性テトラヒドロフラン誘導体

(57) 【要約】

【目的】 (テトラヒドロ-3-フラニル) メチルトリアジン誘導体、その製造法、それを有効成分として含有する殺虫剤を提供することを目的とする。

【構成】 式(1)

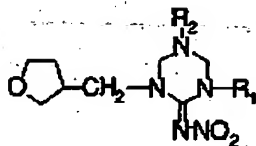


(式中、R<sub>1</sub> は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数2~5のアルキニル基、置換されていてもよいベンジル基を表わし、R<sub>2</sub> は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、置換されていてもよいベンジル基を表わす。) で表される (テトラヒドロ-3-フラニル) メチルトリアジン誘導体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)(化1)

【化1】

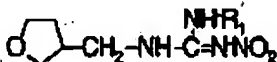


(1)

(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表わす。)で表される(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリアジン誘導体。

【請求項2】 式(2)(化2)

【化2】



(2)

(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(3)(化3)

【化3】

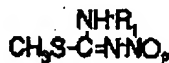


(3)

(式中、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表されるアミン類をホルムアルデヒド(ホルマリン)の存在下、反応させる請求項1記載の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリアジン誘導体の製造方法。

【請求項3】 式(4)(化4)

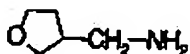
【化4】



(4)

(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(5)(化5)

【化5】

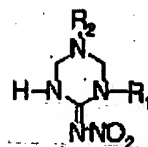


(5)

で表される(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミンを反応させる請求項2記載の式(2)で表される(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルグアニジン誘導体の製造方法。

【請求項4】 式(6)(化6)

【化6】



(6)

(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(7)(化7)

【化7】

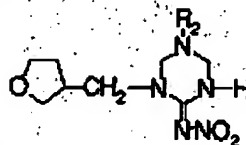


(7)

(式中、Xはハロゲン原子、トルエンスルホンイルオキシ基、メタンスルホンイルオキシ基、トリフルオロメタンスルホンイルオキシ基を表す。)で表される化合物を反応させる請求項1記載の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリアジン誘導体の製造方法。

【請求項5】 式(8)(化8)

【化8】



(8)

(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(9)(化9)

【化9】 R<sub>2</sub>-X

(式中、R<sub>2</sub>は炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表わし、Xはハロゲン原子、トルエンスルホンイルオキシ基、メタンスルホンイルオキシ基、トリフルオロメタンスルホンイルオキシ基を表す。)で表される化合物を反応させる請求項1記載の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリアジン誘導体の製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の化合物を有効成分として含有する殺虫剤。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリアジン誘導体、その製造法、該誘導体を有効成分として含有する殺虫剤に関するものである。

【0001】 本発明の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリアジン誘導体は農業分野において農薬(特に、殺虫剤)として有用である。

【0002】

【従来の技術】従来より、トリアジン環を有する殺虫性化合物は知られている(ＷＯ９１／０１９７８公報、特開平3-218370公報、特開平3-291267公報、特開平4-273863公報、特開平4-243876公報等)。しかし、これらの殺虫性化合物の中で見るべき活性のある化合物はピリジン誘導体、あるいはチアゾール誘導体に限られていた。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】従って本発明は、前記のピリジルメチル基、あるいはチアゾリルメチル基を分子中に有せず、優れた殺虫活性を示す新規(テトラヒドロ-3-フラン)メチルトリアジン誘導体の、その容易な製造法、それを有効成分として含有する高活性の殺虫剤を提供することを課題とする。

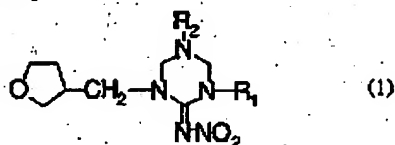
【0004】

【課題を解決するための手段および作用】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、式(1)で表される新規(テトラヒドロ-3-フラン)メチルトリアジン誘導体が優れた殺虫活性を有することを見出し、本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は式(1)(化10)

【0006】

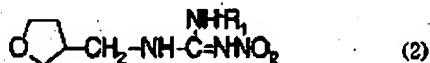
【化10】



【0007】(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数2~5のアルキニル基、置換されていてもよいベンジル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、置換されていてもよいベンジル基を表わす。)で表される(テトラヒドロ-3-フラン)メチルトリアジン誘導体、及び式(2)(化11)

【0008】

【化11】



【0009】(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数2~5のアルキニル基、置換されていてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(3)(化12)

【0010】

【化12】

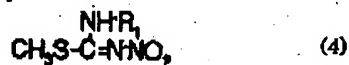


【0011】(式中、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、置換されていてもよいベンジル基を表す。)で

表されるアミン類をホルムアルデヒド(ホルマリン)の存在下、反応させる式(1)の(テトラヒドロ-3-フラン)メチルトリアジン誘導体の製造方法、及び式(4)(化13)

【0012】

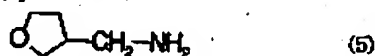
【化13】



【0013】(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数2~5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(5)(化14)

【0014】

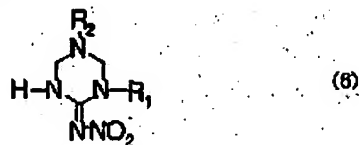
【化14】



【0015】で表される(テトラヒドロ-3-フラン)メチルアミンを反応させる式(2)で表される(テトラヒドロ-3-フラン)メチルグアニジン誘導体の製造方法、及び式(6)(化15)

【0016】

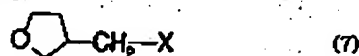
【化15】



【0017】(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数2~5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(7)(化16)

【0018】

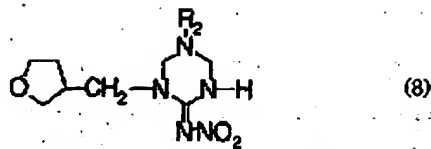
【化16】



【0019】(式中、Xはハロゲン原子、トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表す。)で表される化合物を反応させる式(1)(テトラヒドロ-3-フラン)メチルトリアジン誘導体の製造方法、及び式(8)(化17)

【0020】

【化17】



【0021】(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(9)(化18)

【0022】

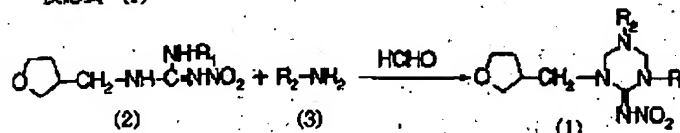
【化18】

R<sub>1</sub>-X (9)  
(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1~5のアルキル基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数2~5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表わし、Xはハロゲン原子、トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表す。)で表される化合物を反応させる式(1)の(テトラヒドロ-3-フランイル)メチルトリアジン誘導体の製造方法、及び式(1)で表される化合物を有効成分として含有することを特徴とする殺虫剤に関する。

【0023】すなわち、本発明は式(1)で表される新規(テトラヒドロ-3-フランイル)メチルトリアジン誘導体、その製造法、それを有効成分として含有する殺虫剤、及び式(2)で表される化合物の製造法に関する。

【0024】上記式中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>に関してアルキル基の典型的な例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec.-ブチル基、tert.-ブチル基、\*

反応式(1)



【0028】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は前記の意味を表す。)

すなわち式(2)で表される化合物と式(3)で表されるアミン類をホルムアルデヒド(ホルマリン)の存在下、反応することにより容易に、かつ高収率で製造することができる。

【0029】反応は必要により触媒の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。

【0030】溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イ

\* n-ベンチル基、ネオベンチル基等があげられる。アルケニル基の典型的な例としてはアリル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基等があげられ、アルキニル基の典型的な例としてはプロパルギル基、2-ブチニル基、2-ペンチニル基等があげられ、置換されていてもよいベンジル基の典型的な例としては4-メチルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-クロロベンジル基、4-フルオロベンジル基等があげられる。

10 【0025】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>に関して好ましいアルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec.-ブチル基等があげられ、好ましいアルケニル基としてはアリル基等があげられ、好ましいアルキニル基としてはプロパルギル基等があげられ、好ましい置換されていてもよいベンジル基としてはベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-クロロベンジル基、4-フルオロベンジル基等があげられる。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>に関してより好ましい置換基はメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec.-ブチル基、ベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-クロロベンジル基等があげられる。

【0026】式(1)の化合物は下記の反応式(1)

(化19)により製造することができる。

【0027】

【化19】

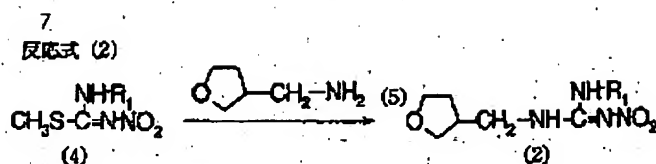
ミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類を用いることができる。

【0031】反応温度および反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は-30~200℃、好ましくは室温~150℃、反応時間は0.01~50時間、好ましくは0.1~15時間である。

【0032】式(2)の化合物は下記の反応式(2)(化20)により製造することができる。

【0033】

【化20】



【0034】(式中、 $R_1$  は前記の意味を表す。)

すなわち(4)で表される化合物と式(5)で表される(テトラヒドロ-3-フランイル)メチルアミンを反応させることにより容易に、かつ高収率で製造することができる。また、式(5)で表されるアミンは前記式(7)で表される化合物とフタルイミドカリウム等より容易に製造することができる。

【0035】反応は必要により塩基あるいは触媒の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。

【0036】塩基としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩類、燐酸三カリウム、燐酸三ナトリウム、燐酸一水素二カリウム、燐酸一水素二ナトリウム等の燐酸塩類、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩類等を使用することができる。

【0037】触媒としては4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等有機塩基類、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等のスルホン酸類、硫酸、塩化水素、リン酸等の鉱酸類、イオン交換樹脂、シリカゲル類、ゼオライト等を使用することができる。

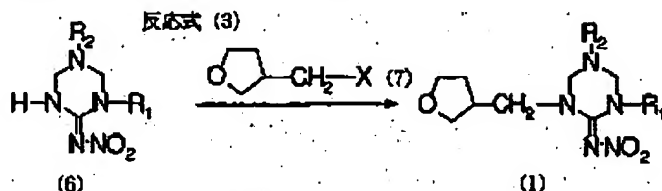
\*【0038】溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類等を用いることができる。

【0039】反応温度および反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は-20~200℃、好ましくは0~150℃、反応時間は0.01~0.50時間、好ましくは0.1~1.5時間である。

【0040】式(1)の化合物は下記の反応式(3)(化21)により製造することもできる。

【0041】

【化21】



【0042】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、Xは前記の意味を表す。)

すなわち、式(6)で表される化合物と式(7)で表される化合物との反応により容易に、かつ高収率で製造することができる。

【0043】反応は必要により塩基あるいは触媒の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。

【0044】塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属類、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化アルカリ土類金属類、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化アルカリ金属類、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のアルカリ金属アルコールアト類、酸化ナトリウム等のアルカリ金属酸化物類、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩類、燐酸三カリウム、燐酸三ナトリウム、燐酸一水素二カリウム、燐酸一水素二ナトリウム等の燐酸塩類、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩類、4

-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等有機塩基類等を使用することができる。

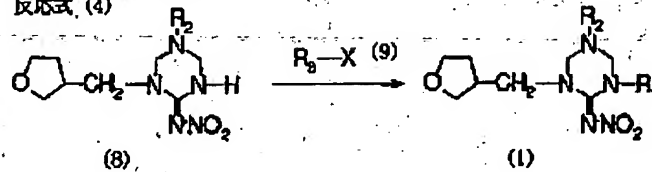
【0045】溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類等を用いることができる。

【0046】反応温度および反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は-30~200℃、好ましくは-20~150℃、反応時間は

0.01~50時間、好ましくは0.1~15時間である。

【0047】また式(1)の化合物は下記の反応式

反応式(4)



(8)

(1)

【0049】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $X$ は前記の意味を表す。)

式(8)で表される化合物と式(9)で表される化合物との反応により容易に、かつ高収率で製造することができる。

【0050】反応は必要により塩基あるいは触媒の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。

【0051】塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属類、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化アルカリ土類金属類、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化アルカリ金属類、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のアルカリ金属アルコラート類、酸化ナトリウム等のアルカリ金属酸化物類、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩類、燐酸三カリウム、燐酸三ナトリウム、燐酸一水素二カリウム、燐酸一水素二ナトリウム等の燐酸塩類、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩類、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等有機塩基類を使用することができる。

【0052】溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類等を用いることができる。

【0053】反応温度および反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は-30~200℃、好ましくは-20~150℃、反応時間は0.01~50時間、好ましくは0.1~15時間である。

【0054】出発物質である式(8)で表される化合物は式(1)で表される化合物の $R_1$ が水素原子の化合物であり本発明の反応式(1)の方法により製造すること

\* (4) (化22) により製造することもできる。

【0048】

【化22】

がてきる。

【0055】式(1)で表される化合物は異性体(cis-及びtrans-異性体)並びに互変異性体として存在しうる。また、テトラヒドロフラン環の3位に不斉炭素が存在し、光学活性異性体、ラセミ体及び任意の割合の混合物として存在しうる。この種の全ての異性体及び互変異性体、並びにその混合物も本発明に含まれる。

【0056】また、式(4)あるいは式(6)で表される出発物質は公知化合物あるいは類似の公知方法に従って製造することができる化合物であり、WO91/01978公報、特開平3-218370公報、特開平3-291267公報、特開平4-273863公報、特開平4-243876公報、特開平4-074158公報、特開平4-120054公報；等に従い製造することができる。

【0057】従来より、トリアジン環を有する殺虫性化合物は数多く知られている。しかしながらこれらの殺虫性化合物の中で見るべき活性のある化合物はピリジン誘導体、あるいはチアゾール誘導体に限られていた。しかし、本発明の式(1)で表される化合物はピリジン、チアゾールを持たないにもかかわらず極めて卓越した殺虫作用を示す。また(テトラヒドロ-3-フランル)メチル基を(テトラヒドロ-2-フランル)メチル基に変換すると全く活性が消失することは驚くべきことである。

【0058】本発明の式(1)で表される誘導体は強力な殺虫作用を持ち、殺虫剤として農業、園芸、畜産、林業、防疫、家屋等の多様な場面において使用することができる。また、本発明の式(1)で表される誘導体は植物、高等動物、環境等に対して害を与えることなく、有害昆虫に対して的確な防除効果を発揮する。

【0059】その様な害虫としては例えば、アワヨトウ、イネヨトウ、フタオビコヤガ、タマナヤガ、ワタアカキリバ、オオタバコガ、ワタミムシ、シロイチモジヨトウ、ハスモンヨトウ、カブラヤガ、ヨトウガ、タマナギンウババ、ニカメイガ、コブノメイガ、サンカメイガ、ナシオオシンクイ、ハイマダラメイガ、マメノメイガ、イネツトムシ、ワタアカミムシ、ジャガイモガ、モンシロチョウ、ノシノマダラメイガ、チャノコカクモンハマキ、キンモンホソガ、ミカンハモグリガ、ブドウハモキ、ナシヒメシンクイ、コドリガ、マメシンク

イガ、モモシクイガ、ブドウスカシバ、チャノホソガ、コナガ、イガ等の鱗翅目害虫；

【0060】タバココナジラミ、オンシツコナジラミ、ミカントゲコナジラミ、ワタアブラムシ、ユキヤナギアブラムシ、リンゴアブラムシ、リンゴワタムシ、モモアカアブラムシ、ダイコンアブラムシ、ニセダイコンアブラムシ、マメアブラムシ、コミカンアブラムシ、ミカンクロアブラムシ、ブドウアブラムシ、ムギミドリアブラムシ、ジャガイモヒゲナガアブラムシ、チャノミドリヒメヨコバイ、フタテンヒメヨコバイ、ジャガイモヒメヨコバイ、ヒメトビウンカ、トビイロウンカ、セジロウンカ、ツマグロヨコバイ、タイワンヨコバイ、シロオオヨコバイ、ルビーロウムシ、オリーブカタカイガラムシ、サンホーゼカイガラムシ、リンゴカキカイガラムシ、アカマルカイガラムシ、アカホシマルカイガラムシ、ヤノネカイガラムシ、クワコナカイガラムシ、ミカンコナカイガラムシ、イセリアカイガラムシ、リンゴキジラミ、ミカンキジラミ、ミナミアオカメムシ、ホソヘリカメムシ、アメリカコバネナガカメムシ、ナシグンバイ等の半翅目害虫；

【0061】イネミズゾウムシ、ワタミズゾウムシ、イネドロオイムシ、キスジノミハムシ、コロラドハムシ、テンサイトビハムシ、*Diabrotica* spp.、コクゾウ、ケンキスイ、ニジュウヤホシテントウ、インゲンマメゾウムシ、アズキゾウムシ、ヨツモンマメゾウムシ、ドウガネブイブイ、ヒメコガネ、マメコガネ、ゴマダラカミキリ、カンシャクシコメツキ、タバコシバンムシ、ヒメマルカツオブシムシ、コクヌストモドキ、ヒラタキクイムシ等の鞘翅目害虫；

【0062】アカイエカ、チカイエカ、ハマダラカ、ヒトスジシマカ、イネハモグリバエ、ダイズサヤタマバエ、イネカラバエ、イネミギワバエ、イエバエ、クロキンバエ、タマネギバエ、チチュウカイミバエ、ウリミバエ、ミカンコミバエ等の双翅目害虫；ネギアザミウマ、カキクダアザミウマ、ミナミキロアザミウマ、イネアザミウマ、チャノキイロアザミウマ等のアザミウマ目昆虫；クロゴキブリ、ヤマトゴキブリ、ワモンゴキブリ、チャバネゴキブリ、コバネイナゴ、トノサマバッタ等の直翅目害虫；

【0063】カブラハバチ等の膜翅目害虫；ナミハダニ、カンザワハダニ、ミカンハダニ、リンゴハダニ、チャノホコリダニ、ミカンサビダニ、ニセナシサビダニ、イエダニ、ツツガムシ類、ケナガコナダニ等のダニ目害虫；その他ノミ、シラミ、シロアリ、ヤスデ、ゲジゲシ、ムカデ類などをあげることができる。

【0064】本発明の式(1)で表される化合物を実際に施用する場合には、他の成分を加えずに単味の形で使用できるが、防除薬剤として使いやすくするため担体を配合して適用するのが一般的である。

【0065】本発明化合物の製剤化に当たっては、何ら

の特別の条件を必要とせず、一般農業に準じて当業技術の熟知する方法によって乳剤、水和剤、粉剤、粒剤、微粒剤、フロアブル剤、マイクロカプセル剤、油剤、エアゾール、熏煙剤、毒餌等の任意の剤型に調整でき、これらをそれぞれの目的に応じた各種用途に供しうる。

【0066】ここでいう担体とは、処理すべき部位への有効成分の到達を助け、また有効成分化合物の貯蔵、輸送、取扱いを容易にするために配合される液体、固体または気体の合成または天然の無機または有機物質を意味する。

【0067】適当な固体担体としては例えばモンモリロナイト、カオリナイト、ケイソウ土、白土、タルク、バーミキュライト、石膏、炭酸カルシウム、シリカゲル、硫黄等の無機物質、大豆粉、鋸屑、小麦粉、ペクチン、メチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ワセリン、ラノリン、流動パラフィン、ラード、植物油等の有機物質等があげられる。

【0068】適当な液体担体としては例えばトルエン、キシレン、クメン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素類、ケロシン、鉱油等のパラフィン系炭化水素類、メチレンクロリド、クロロホルム、4塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチルエステル、酢酸ブチルエステル、脂肪酸グリセリンエステル等のエステル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、水等があげられる。

【0069】さらに本発明の式(1)で表される化合物の効力を増強するために、製剤の剤型、適用場面等を考慮して目的に応じてそれぞれ単独に、または組合わせて以下のような補助剤を使用することもある。

【0070】乳化、分散、拡張、湿润、結合、安定化等の目的で使用する助剤としてはリグニンスルホン酸塩類等の水溶性塩基類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキル硫酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、多価アルコールエステル類等の非イオン性界面活性剤、ステアリン酸カルシウム、ワックス等の滑剤、イソプロピルヒドロジェンホスフェート等の安定剤、その他メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、アラビアゴム等があげられる。しかし、これらの成分は以上のものに限定されるものではない。

【0071】さらにこれら本発明の式(1)で表される化合物は2種以上の配合使用によって、より優れた殺虫



活性を発現させることも可能であり、また他の生理活性物質、例えばアレスリン、テトラメトリン、レスメトリン、フェントリン、フラメトリン、ベルメトリン、シベルメトリン、デルタメトリン、シハロトリン、シフルトリン、フェンプロパトリン、トラロメトリン、シクロプロトリン、フルシトリネート、フルバリネート、アクリナトリン、テフルトリン、シラフルオルフェン、ピフェントリン、エンベントリン等の合成ピレスロイド系殺虫剤およびこれらの各種異性体あるいは除虫菊エキスを、

【0072】DDVP、シアノホス、フェンチオン、フェニトロチオン、ジクロルフェンチオン、テトラクロルビンホス、ジメチルビンホス、クロルフェンビンホス、プロバホス、メチルパラチオン、テメホス、ホキシム、アセフェート、イソフェンホス、サリチオン、DEP、EPN、エチオン、メカルバム、ピリダフェンチオン、ダイアジノン、ビリミホスメチル、エトリムホス、イソキサチオン、キナルホス、クロルビリホスメチル、クロルビリホス、ホサロン、ホスメット、メチダチオン、エストックス、バミドチオン、マラチオン、フェントエート、ジメトエート、ホルモチオン、チオメトン、エチルチオメトン、ホレート、テルブホス、オキシデプロホス、プロフェノホス、プロチオホス、スルプロホス、ピラクロホス、モノクロトホス、ナレド、ホスチアゼート等の有機リン系殺虫剤、

【0073】NAC、MTMC、MIPC、BPMC、XMC、PHC、MPMC、エチオフェンカルブ、ベンダイオカルブ、ビリミカーブ、カルボスルファン、ベンフラカルブ、ベンダイオカルブ、メソミル、オキサミル、アルジカルブ等のカーバメート系殺虫剤、

【0074】エトフェンブロックス、フブフェンブロックス等のアリールブロピル エーテル系の殺虫剤、1-(3-フェノキシフェニル)-4-(4-エトキシフェニル)-4-メチルペンタン、1-(3-フェノキシ-4-フルオロフェニル)-4-(4-エトキシフェニル)-4-メチルペンタン等の芳香族アルカン系の殺虫剤、

【0075】硫酸ニコチン、ポリナクチン複合体、アベルメクテン、ミルベメクテン等の殺虫性天然物、カルタップ、チオシクラム、ベンスルタップ、ジフルベンスロン、クロルフルアズロン、テフルベンスロン、トリフルムロン、フルフェノクスロン、イミダクロプリド、ニテンピラム、ブプロフェジン、フェノキシカルブ、ビリプロキシフェン、メトブレネ、ハイドロブレネ、キノブレネ、ベンゾエピン等の殺虫剤、ケルセン、CPCBS、BPPS、テトラジホン、アミトラズ、ベンゾメート、フェノチオカーブ、ヘキサチアゾックス、酸化フェンブタスズ、ジエノクロル、クロフェンテジン、ピリダベン、フェンピロキシメート、テブフェンピラド等の殺ダニ剤、その他の殺虫剤、殺ダニ剤あるいは殺菌剤、殺根虫剤、除草剤、植物生長調整剤、肥料、土壌改良資材、

BT剤、微生物の生産毒素、天然または合成の昆虫ホルモン攪乱剤、誘引剤、忌避剤、昆虫病原性微生物類や小動物類等その他の農業等と混合することによりさらに効力の優れた多目的組成物をつくることもでき、また相乗効果も期待できる。

【0076】なお、本発明の式(1)で表される化合物は光、熱、酸化等に安定であるが、必要に応じ酸化防止剤あるいは紫外線吸収剤、例えばBHT(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、BHA(ブチルヒドロキシアニソール)のようなフェノール誘導体、ビスフェノール誘導体、またフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、フェネチジンとアセトンの縮合物等のアリールアミン類あるいはベンゾフェノン系化合物類を安定剤として適量加えることによって、より効果の安定した組成物を得ることができる。

【0077】本発明の式(1)で表される化合物の殺虫剤は該化合物を0.0000001~95重量%、好ましくは0.0001~50重量%含有させる。

【0078】本発明殺虫剤を施用するには、一般に有効成分0.001~5000ppm、好ましくは0.01~1000ppmの濃度で使用するのが望ましい。また、10aあたりの施用量は、一般に有効成分で1~300gである。

【0079】

【実施例】次の参考例、及び実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれのみに限定されるものではない。

【0080】参考例 1 (テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトシラート

(テトラヒドロ-3-フラニル)メタノール5.0g、トリシクロライド9.5g、トリエチルアミン5.2g、THF450mlの混合物を8時間加熱還流した。不溶物を濾別後、反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル:ヘキサン=1:7)で精製し、114.5gの3-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトシラートを得た。

【0081】参考例 2 (テトラヒドロ-3-フラニル)メチルプロマイド

三臭化リン10g、ビリジン0.8g、エーテル100mlの混合物に(テトラヒドロ-3-フラニル)メタノール10gを30minで滴下し、その後5.5時間攪拌した。反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル:ヘキサン=1:1)で精製し、8.6gの(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルプロマイドを得た。

NMR: $\delta$  TMS (CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 1.62-1.76(1H,m), 2.05-2.16(1H,m), 2.70(1H, septet, J=7.3Hz), 3.40(2H, dd, J=1.5H, J=7.3Hz), 3.45-3.53(1H,m), 3.60(1H, dd, J=5.1Hz, J=8.8Hz), 3.80(1H, t, J=7.3Hz), 3.89-3.95(1H,m)

【0082】参考例 3 1-{(テトラヒドロ-3-

フラニル)メチル)-2-ニトログアニジン  
(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン3.0  
g, S-メチル-N-ニトロイソチオウレア4.39  
g, エタノール20ml, DMAP0.1gの混合物  
を、8時間加熱還流した。反応液を減圧濃縮し、得られ  
た粗油状物をカラムクロマトグラフィーで精製し、1-  
{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)-2-ニ  
トログアニジンとして、1.30gの白色結晶を得た。

【0083】参考例 4 1-{(テトラヒドロ-3-  
フラニル)メチル)-2-ニトロ-3-メチルグアニジン 10

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン0.55  
g, S-メチル-N-ニトロ-N'-メチルイソチオウ  
レア0.30g, エタノール10ml, DMAP0.1  
gの混合物を、4時間加熱還流した。反応液を減圧濃縮  
し、得られた粗油状物をカラムクロマトグラフィーで精  
製し、1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)-  
2-ニトロ-3-メチルグアニジンとして、0.07  
gの白色結晶を得た。

【0084】参考例 5 (テトラヒドロ-3-フラニ 20  
ル)メチルトリフラート

3-テトラヒドロフランメタノール2.0g, 無水トリ  
フルオロメタンスルホン酸5.9g, ピリジン2.0  
g, ジクロロメタン50mlを室温で1時間攪拌した。  
反応溶液に水を注ぎ有機層を分取、1規定塩酸、水、飽  
和食塩水で洗浄、乾燥、濃縮し4.0gの(テトラヒド  
ロ-3-フラニル)メチルトリフラートを得た。

【0085】実施例 1 1-{(テトラヒドロ-3-  
フラニル)メチル)-2-(ニトロイミノ)-5-メチ  
ルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン(化合物N 30  
o. 1)

1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)-2-  
ニトログアニジン1.10g, ホルムアルデヒド(35  
%水溶液)1.53g, メチルアミン(40%水溶液)  
0.69g, エタノール20mlの混合物を、50℃で  
4時間攪拌した。反応液を減圧濃縮し、得られた油状物  
をカラムクロマトグラフィーで精製し、1-{(テトラ  
ヒドロ-3-フラニル)メチル)-2-(ニトロイミ  
ノ)-5-メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジ  
ン1.50gを白色結晶として得た。

【0086】実施例 2 1-{(テトラヒドロ-3-  
フラニル)メチル)-2-(ニトロイミノ)-3, 5-  
ジメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン(化  
合物No. 2)

1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)-2-  
(ニトロイミノ)-5-メチルヘキサヒドロ-1, 3,  
5-トリアジン0.30g, 水素化ナトリウム0.05  
4g, DMF 7mlの混合物を、50℃で30分間攪拌  
した。次に、メチルヨウダイド0.21gを加え70℃  
で2時間攪拌した。反応液を飽和食塩水に排出し、塩化 50

メチレンで数回抽出し、塩化メチレン溶液を無水硫酸ナ  
トリウムで乾燥後、減圧濃縮し、得られた粗油状物をカ  
ラムクロマトグラフィーで精製し、0.15gの1-  
{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)-2-(ニ  
トロイミノ)-3, 5-ジメチルヘキサヒドロ-1,  
3, 5-トリアジンを得た。

【0087】実施例 3 1-{(テトラヒドロ-3-  
フラニル)メチル)-2-(ニトロイミノ)-3-アリ  
ル-5-メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン  
(化合物No. 5)

1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)-2-  
(ニトロイミノ)-5-メチルヘキサヒドロ-1, 3,  
5-トリアジン0.30g, 水素化ナトリウム0.05  
4g, DMF 7mlの混合物を50℃で30分間攪拌し  
た。次に、アリルブロミド0.19gを加え、70℃で  
2時間攪拌した。反応液を飽和食塩水に排出し、塩化メ  
チレンで数回抽出し、塩化メチレン溶液を無水硫酸ナト  
リウムで乾燥後、減圧濃縮し、得られた粗油状物をカ  
ラムクロマトグラフィーで精製し、0.26gの1-  
{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)-2-(ニ  
トロイミノ)-3-アリル-5-メチルヘキサヒドロ-  
1, 3, 5-トリアジンを得た。

【0088】実施例 4 1-{(テトラヒドロ-3-  
フラニル)メチル)-2-(ニトロイミノ)-3, 5-  
ジメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン(化  
合物No. 2)

1, 5-ジメチル-2-ニトロイミノヘキサヒドロ-  
1, 3, 5-トリアジン2.5g, DMF 12ml中に  
室温で60%水素化ナトリウム0.65gを加え1時間  
攪拌後、室温で3-テトラヒドロフランメチルトリフラ  
ート4.0gを加え、50℃で2時間攪拌した。室温に  
冷却後、反応液を水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出、乾  
燥、濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ  
ー(展開溶媒: 酢酸エチル: ヘキサン=1: 1)で精製  
し、1.9gの1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)  
メチル)-2-(ニトロイミノ)-3, 5-ジメチルヘ  
キサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンを得た。

【0089】実施例 5 5-エチル-3-メチル-2-  
ニトロイミノ-1-(テトラヒドロ-3-フラニル)-  
メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン(化  
合物No. 6)

5-エチル-1-メチル-2-ニトロイミノヘキサヒド  
ロ-1, 3, 5-トリアジン0.50g, アセトニトリ  
ル中、室温で水素化ナトリウム0.12gを加え、50  
℃で1時間攪拌後、室温で(テトラヒドロ-3-フラニ  
ル)メチルトリフラート0.60gを加え、50℃で2  
時間攪拌した。反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲル  
カラムクロマトグラフィー(展開溶媒: 酢酸エチル: ア  
セトン=2: 1)で精製し、0.50gの5-エチル-  
3-メチル-2-ニトロイミノ-1-(テトラヒドロ-

3-フラニル)メチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジンを得た。

【0090】実施例 6 5-ベンジル-3-メチル-2-ニトロイミノ-1-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(化合物No. 8)

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルプロマイド

1.70g, 5-ベンジル-1-メチル-2-ニトロイミノヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン 3.50g, KOH 0.8g, DMF 10gを120℃で5時間攪拌後、反応液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出、水洗、乾燥、濃縮して得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル:アセトン=2:1)で精製し、0.70gの5-ベンジル-3-メチル-2-ニトロイミノ-1-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン\*

\*ンを得た。

【0091】参考例 6

試験例において比較化合物として用いる比較化合物

(1)を、実施例1と同様にして合成した。その物性値を以下に示す。

$\delta_{\text{TMS}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 1.40-1.57(1H, m), 1.77-2.10(3H, m), 2.67(3H, s), 3.00-3.14(1H, m), 3.05(3H, s), 3.67-4.18(4H, m), 4.30(2H, s), 4.35(1H, d, J=12.5), 4.61(1H, d, J=12.5)

$\nu_{\text{max}}$  (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1610, 1363, 1308, 1054

m.p.: 143-145°C

【0092】上記実施例1から6と同様の方法に従って、合成した式(1)の化合物の代表例を上記実施例の化合物と共に第1表(表1~3)に示した。

【0093】

【表1】

第1表

化合物No. R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	物 性 値
1 H Me	$\delta_{\text{TMS}}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 1.61-1.71(1H, m), 2.01-2.11(1H, m), 2.67-2.72(1H, m), 2.63(3H, s), 3.41-3.60(2H, m), 3.78-3.95(4H, m), 4.30(2H, s), 4.35(2H, s), 9.62(1H, br-s) $\nu_{\text{max}}$ (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3294, 2869, 1596, 1188 m.p.: 117.5-118.9°C
2 Me Me	$\delta_{\text{TMS}}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 1.63-1.71(1H, m), 2.02-2.12(1H, m), 2.54-2.63(1H, m), 2.67(3H, s), 3.05(3H, s), 3.26-3.93(6H, m), 4.29(2H, s), 4.32(2H, s) $\nu_{\text{max}}$ (neat) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3482, 2940, 2873, 1608, 1375, 1290
3 Et Me	$\delta_{\text{TMS}}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 1.24(3H, t, J=7.3Hz), 1.58-1.71(1H, m), 1.99-2.19(1H, m), 2.59-2.62(1H, m), 2.67(3H, s), 3.31-3.57(3H, m), 3.69-3.92(4H, m), 4.36(2H, s), 4.39(2H, s) $\nu_{\text{max}}$ (neat) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1613, 1325
4 propargyl Me	$\delta_{\text{TMS}}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 1.54-1.71(1H, m), 2.00-2.13(1H, m), 2.54-2.63(1H, m), 2.38(1H, t, J=2.2Hz), 2.65(3H, s), 3.25-3.96(6H, m), 4.22(2H, d, J=2.2Hz), 4.28(2H, s), 4.36(2H, s) $\nu_{\text{max}}$ (neat) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3252, 1603, 1293

【0094】

【表2】

第1表 (つづき)

化合物No. R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	物 性 値
5 CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> Me	$\delta_{TMS}$ (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm): 1.54-1.70 (1H, m), 2.01-2.13 (1H, m), 2.54-2.62 (1H, m), 2.64 (3H, s), 3.26-3.94 (6H, m), 4.01 (2H, d, J=6.6Hz), 4.27 (2H, s), 4.34 (2H, s), 5.28-5.37 (2H, m), 5.77-5.92 (1H, m) $\nu_{max}$ (neat) (cm <sup>-1</sup> ): 2956, 1594, 1298
6 Me Et	$\delta_{TMS}$ (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm): 1.19 (3H, t, J=7.3), 1.57-1.69 (1H, m), 1.98-2.10 (1H, m), 2.50-2.62 (1H, m), 2.86 (2H, q, J=7.3), 3.04 (3H, s), 3.42 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 3.48 (1H, dd, J=5.1, J=8.8), 3.61 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 4.71-4.92 (3H, m), 4.35 (2H, s), 4.38 (2H, s) $\nu_{max}$ (neat) (cm <sup>-1</sup> ): 1606, 1379, 1273
7 Me Pr-iso	$\delta_{TMS}$ (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm): 1.19 (6H, d, J=6.6), 1.56-1.67 (1H, m), 1.98-2.11 (1H, m), 2.59-2.65 (1H, m), 3.04 (3H, s), 3.18 (1H, septet, J=6.6), 3.33 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 3.49 (1H, dd, J=5.9, J=8.8), 3.61 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 3.71-3.91 (3H, m), 4.43 (2H, s), 4.45 (2H, s) $\nu_{max}$ (neat) (cm <sup>-1</sup> ): 1609, 1386, 1272

[0095]

\* \* [表3]

第1表 (つづき)

化合物No. R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	物 性 値
8 Me CH <sub>2</sub> Ph	$\delta_{TMS}$ (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm): 1.59-1.69 (1H, m), 1.99-2.10 (1H, m), 2.46-2.58 (1H, m), 3.03 (3H, s), 3.32 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 3.45 (1H, dd, J=8.8, J=5.9), 3.60 (1H, dd, J=8.1, J=13.9), 3.70-3.89 (3H, m), 3.98 (2H, s), 4.31 (2H, s), 4.38 (2H, s), 7.36-7.40 (5H, m) $\nu_{max}$ (KBr) (cm <sup>-1</sup> ): 1604, 1388, 1289 m.p.: 111-114°C

【0096】次に製剤例をあげて本発明組成物を具体的に説明する。

## 製剤例 1

本発明化合物20部、ソルボール355S（東邦化学製、界面活性剤）10部、キシレン70部、以上を均一に攪拌混合して乳剤を得た。なお部は重量部を表す。

## 【0097】製剤例 2

本発明化合物10部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム2部、リグニンスルホン酸ナトリウム1部、ホ

ワイトカーボン5部、ケイソウ土82部、以上を均一に攪拌混合して水和剤100部を得た。

## 【0098】製剤例 3

本発明化合物0.3部、ホワイトカーボン0.3部を均一に混合し、クレー99.2部、トリレスA（三共製）0.2部を加えて均一に粉砕混合し、粉剤100部を得た。

## 【0099】製剤例 4

本発明化合物2部、ホワイトカーボン2部、リグニンス

ルホン酸ナトリウム2部、ベントナイト94部、以上を均一に粉碎混合後、水を加えて混練し、造粒乾燥して粒剤100部を得た。

【0100】製剤例 5

本発明化合物20部およびポリビニルアルコールの20%水溶液5部を充分攪拌混合した後、キサンタンガムの0.8%水溶液75部を加えて再び攪拌混合してフロアブル剤100部を得た。

【0101】製剤例 6

本発明化合物10部、カルボキシメチルセルロース3部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩1部、水84部を均一に\*

\*湿式粉碎し、フロアブル剤100部を得た。

【0102】次に、本発明の式(1)で表される化合物が優れた殺虫活性を有することを明確にするために以下の試験例により具体的に説明する。

試験例 1 ヒメトビウンカに対する効果

本発明化合物を所定濃度のアセトン溶液とし、数本に束ねたイネ苗(約3葉期)に3ml散布する。風乾後、処理苗を金網円筒で覆い、内部へヒメトビウンカ雌成虫10頭づつを放って25℃の恒温室に置き、48時間後に死虫率を調査した。結果を第2表(表4)に示した。

【0103】

【表4】

第2表 ヒメトビウンカに対する効果

供試化合物	死虫率 (%)
	100 ppm
化合物No. 1	30
化合物No. 2, 6, 7	100
比較化合物	0

比較化合物(1): 1-(4-テトラヒドロ-2-フラン-1-メチル)-2-ニトロイミノ-5-メチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン

【0104】試験例 2 抵抗性ツマグロヨコバイに対する効果

本発明化合物を所定濃度のアセトン溶液とし、数本に束ねたイネ苗(約3葉期)に3ml散布する。風乾後、処

※理苗を金網円筒で覆い、内部へ抵抗性ツマグロヨコバイ雌成虫10頭づつを放って25℃の恒温室に置き、48時間後に死虫率を調査した。結果を第3表(表5)に示した。

【0105】

【表5】

第3表 抵抗性ツマグロヨコバイに対する効果

供試化合物	死虫率 (%)
	100 ppm
化合物No. 1, 2, 6, 7, 8	100
比較化合物(1)	0

比較化合物(1): 1-(4-テトラヒドロ-2-フラン-1-メチル)-2-ニトロイミノ-5-メチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン

【0106】試験例 3 チャバネゴキブリに対する効果

供試化合物を所定濃度のアセトン溶液に調整し、直径9cm、深さ9cmのガラスシャーレに1mlづつ加え

た。シャーレを室内に静置してアセトンを留去させた後、チャバネゴキブリ雄の成虫を10頭づつ25℃で飼育して、48時間後に死虫率を測定した。結果を第4表(表6)に示した。

【0107】

【表6】

## 第5表 チャバネゴキブリに対する効果

供試化合物	死虫率 (%) 1mg/dish
化合物No. 2	100
比較化合物 (2)	0

比較化合物 (2) : 1-(2-クロロピリジン-5-イルメチル)-2-ニトロイミノ-5-メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン

【0108】

【発明の効果】本発明の式(1)で表される新規(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリアジン誘導体は高い殺虫力と広い殺虫スペクトラムを有する化合物である。

\*

\*【0109】本発明の式(1)で表される新規(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリアジン誘導体は本発明の製造法により容易に製造することができる。

【0110】また、本発明の式(1)で表される新規(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリアジン誘導体を含む農薬は殺虫剤として優れた特性を具備し有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>2</sup>  
C07D 307:06)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 白石 史郎

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 大沼 一高

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成13年2月13日(2001.2.13)

【公開番号】特開平7-173157

【公開日】平成7年7月11日(1995.7.11)

【年通号数】公開特許公報7-1732

【出願番号】特願平6-243115

【国際特許分類第7版】

C07D 405/06 251

A01N 43/64 104

51/00

//C07D 405/06

251:08

307:06 )

【F1】

C07D 405/06 251

A01N 43/64 104

51/00

【手続補正言】

【提出日】平成11年10月6日(1999.10.

6)

【手続補正1】

【補正対象言類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

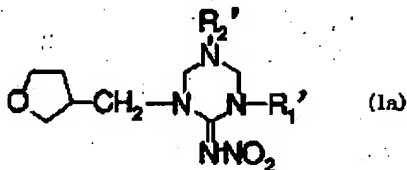
【書類名】明細書

【発明の名称】殺虫性テトラヒドロフラン誘導体

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1a)(化1)

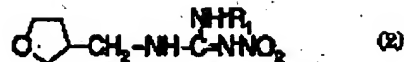
【化1】



(式中、R<sub>1</sub>' は水素原子、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、置換ベンジル基を表わし、R<sub>2</sub>' は水素原子、置換ベンジル基を表わす。)で表される(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリアジン誘導体。

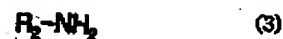
【請求項2】式(2)(化2)

【化2】



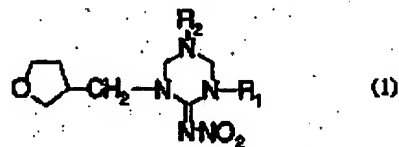
(式中、R<sub>1</sub> は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(3)(化3)

【化3】



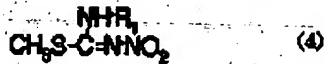
(式中、R<sub>2</sub> は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表されるアミン類をホルムアルデヒド(ホルマリン)の存在下、反応させる式(1)(化4)

【化4】



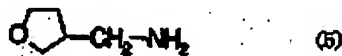
(式中、R<sub>1</sub> は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表わし、R<sub>2</sub> は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表わす。)で表される(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリアジン誘導体の製造方法。

【請求項3】 式(4) (化5)  
[化5]



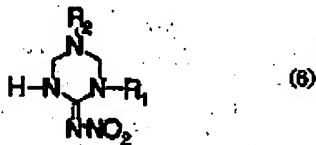
(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(5) (化6)

[化6]



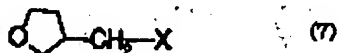
で表される(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミンを反応させる請求項2記載の式(2)で表される(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルグアニジン誘導体の製造方法。

【請求項4】 式(6) (化7)  
[化7]



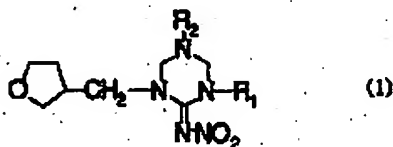
(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(7) (化8)

[化8]



(式中、Xはハロゲン原子、トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表す。)で表される化合物を反応させる式(1) (化9)

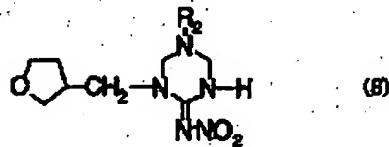
[化9]



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表わし、

R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表わす。)で表される(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルグアニジン誘導体の製造方法。

【請求項5】 式(8) (化10)  
[化10]

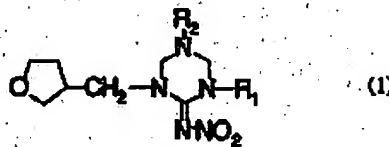


(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(9) (化11)

[化11]

R<sub>1</sub>-X (9)

(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表わし、Xはハロゲン原子、トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表す。)で表される化合物を反応させる式(1) (化12)  
[化12]



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表わす。)で表される(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルグアニジン誘導体の製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の化合物を有効成分として含有する殺虫剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルグアニジン誘導体、その製造法、該誘導体を有効成分として含有する殺虫剤に関するものである。本発明の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルグアニジン誘導体は農業分野において農薬(特に、殺虫剤)として有用である。

【0002】

【従来の技術】 従来より、グアニジン環を有する殺虫性化合物は知られている(WO91/01978公報、特



開平3-218370公報、特開平3-291267公報、特開平4-273863公報、特開平4-243876公報等)。しかし、これらの殺虫性化合物の中で見るべき活性のある化合物はピリジン誘導体、あるいはチアゾール誘導体に限られていた。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】従って本発明は、前記のピリジルメチル基、あるいはチアゾリルメチル基を分子中に有せず、優れた殺虫活性を示す新規(テトラヒドロ-3-フランル)メチルトリアジン誘導体、その容易な製造法、それを有効成分として含有する高活性の殺虫剤を提供することを課題とする。

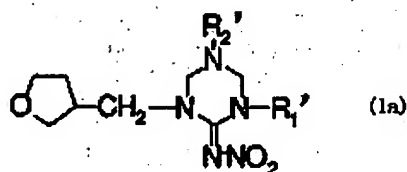
【0004】

【課題を解決するための手段および作用】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、式(1)で表される新規(テトラヒドロ-3-フランル)メチルトリアジン誘導体が優れた殺虫活性を有することを見出し、本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は式(1a)(化13)

【0006】

(化13)



【0007】(式中、R<sub>1</sub>'は水素原子、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数2~5のアルキニル基、置換ベンジル基を表わし、R<sub>2</sub>'は水素原子、置換ベンジル基を表わす。)で表される(テトラヒドロ-3-フランル)メチルトリアジン誘導体、及び式(2)(化14)

【0008】

(化14)



【0009】(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数2~5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(3)(化15)

【0010】

(化15)

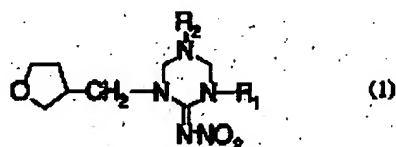


【0011】(式中、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で

表されるアミン類をホルムアルデヒド(ホルマリン)の存在下、反応させる式(1)(化16)

【0012】

(化16)



【0013】(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数2~5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表わす。)で表される(テトラヒドロ-3-フランル)メチルトリアジン誘導体の製造方法、及び式(4)(化17)

【0014】

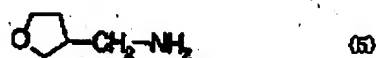
(化17)



【0015】(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数2~5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(5)(化18)

【0016】

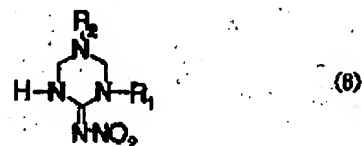
(化18)



【0017】で表される(テトラヒドロ-3-フランル)メチルアミンを反応させる式(2)で表される(テトラヒドロ-3-フランル)メチルグアニジン誘導体の製造方法、及び式(6)(化19)

【0018】

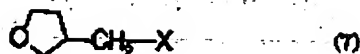
(化19)



【0019】(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数2~5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(7)(化20)

【0020】

【化20】

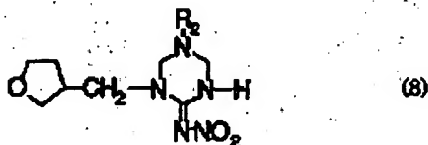


【0021】(式中、Xはハロゲン原子、トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表す。)で表される化合物を反応させる式(1)(テトラヒドロ-3-フラン)メチルトリアジン誘導体の製造方法、及び式(8)

【化21】

【0022】

【化21】



【0023】(式中、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、置換されてもよいベンジル基を表す。)で表される化合物と式(9)(化22)

【0024】

【化22】

R<sub>1</sub>-X (9)

(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1~5のアルキル基、炭素数2~5のアルケニル基、炭素数2~5のアルキニル基、置換されてもよいベンジル基を表わし、Xはハロゲン原子、トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表す。)で表される化合物を反応させる式(1)の(テトラヒドロ-3-フラン)メチルトリアジン誘導体の製造方法、及び式(1)で表される化合物を有効成分として含有することを特徴とする殺虫剤に関する。

【0025】すなわち、本発明は式(1a)で表される新規(テトラヒドロ-3-フラン)メチルトリアジン誘導体、式(1)で表される(テトラヒドロ-3-フラン)メチルトリアジン誘導体の製造法、それを有効成分として含有する殺虫剤、及び式(2)で表される化合物の製造法に関する。

【0026】上記式中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>に関してアルキル基の典型的な例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec.-ブチル基、tert.-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基等があげられる。アル

ケニル基の典型的な例としてはアリル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基等があげられ、アルキニル基の典型的な例としてはプロパルギル基、2-ブチニル基、2-ペンチニル基等があげられ、置換されていてもよいベンジル基の典型的な例としては4-メチルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-クロロベンジル基、4-フルオロベンジル基等があげられる。

【0027】上記式中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>に関してアルケニル基の典型的な例としてはアリル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基等があげられ、アルキニル基の典型的な例としてはプロパルギル基、2-ブチニル基、2-ペンチニル基等があげられ、置換ベンジル基の典型的な例としては4-メチルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-クロロベンジル基、4-フルオロベンジル基等があげられる。

【0028】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>に関して好ましいアルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec.-ブチル基等があげられ、好ましいアルケニル基としてはアリル基等があげられ、好ましいアルキニル基としてはプロパルギル基等があげられ、好ましい置換されていてもよいベンジル基としてはベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-クロロベンジル基、4-フルオロベンジル基等があげられる。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>に関してより好ましい置換基はメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec.-ブチル基、ベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-クロロベンジル基等があげられる。

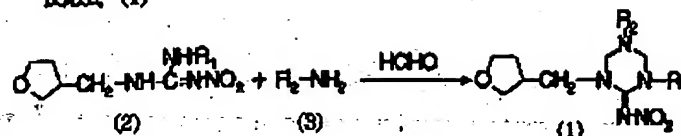
【0029】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>に関して好ましいアルケニル基としてはアリル基等があげられ、好ましいアルキニル基としてはプロパルギル基等があげられ、好ましい置換ベンジル基としてはベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-クロロベンジル基、4-フルオロベンジル基等があげられる。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>に関してより好ましい置換基はメトキシベンジル基、4-クロロベンジル基等があげられる。

【0030】式(1)の化合物は下記の反応式(1)(化23)により製造することができる。

【0031】

【化23】

## 反応式 (1)



【0032】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は前記の意味を表す。)

すなわち式(2)で表される化合物と式(3)で表されるアミン類をホルムアルデヒド(ホルマリン)の存在下、反応することにより容易に、かつ高収率で製造することができる。

【0033】反応は必要により触媒の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒、エ\*

\*チルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類等を用いることができる。

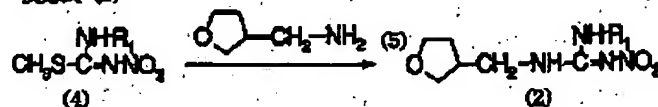
【0034】反応温度および反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は $-30 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ 、反応時間は0.01 $\sim$ 50時間、好ましくは0.1 $\sim$ 15時間である。

【0035】式(2)の化合物は下記の反応式(2)(化24)により製造することができる。

【0036】

【化24】

## 反応式 (2)



【0037】(式中、 $R_1$ は前記の意味を表す。)

すなわち(4)で表される化合物と式(5)で表される(テトラヒドロ-3-フリニル)メチルアミンを反応させることにより容易に、かつ高収率で製造することができる。また、式(5)で表されるアミンは前記式(7)で表される化合物とフタルイミドカリウム等より容易に製造することができる。

【0038】反応は必要により塩基あるいは触媒の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。塩基としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩類、燐酸三カリウム、燐酸三ナトリウム、燐酸一水素二カリウム、燐酸一水素二ナトリウム等の燐酸塩類、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩類等を使用することができる。

【0039】触媒としては4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等有機塩基類、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等のスルホン酸類、硫酸、塩化水素、リン酸等の鉱酸類、イオン交換樹脂、シリカゲル類、ゼオライト等を使用することができる。

【0040】溶媒としては水をはじめ、メタノール、エ

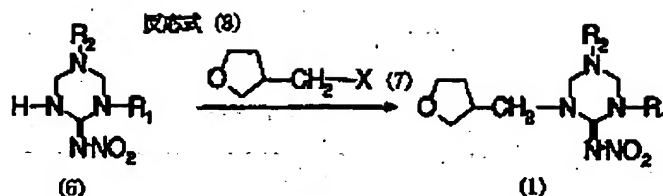
タノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類等を用いることができる。

【0041】反応温度および反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 、反応時間は0.01 $\sim$ 50時間、好ましくは0.1 $\sim$ 15時間である。

【0042】式(1)の化合物は下記の反応式(3)(化25)により製造することもできる。

【0043】

【化25】



【0044】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $X$ は前記の意味を表す。)

すなわち、式(6)で表される化合物と式(7)で表される化合物との反応により容易に、かつ高収率で製造することができる。

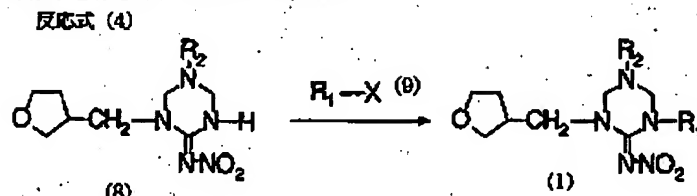
【0045】反応は必要により塩基あるいは触媒の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属類、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化アルカリ土類金属類、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化アルカリ金属類、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のアルカリ金属アルコラート類、酸化ナトリウム等のアルカリ金属酸化物類、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩類、燐酸三カリウム、燐酸三ナトリウム、燐酸一水素二カリウム、燐酸一水素二ナトリウム等の燐酸塩類、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩類、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等有機塩基類を使用することができる。

【0046】溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類を用いることができる。

【0047】反応温度および反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は $-30 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、反応時間は0.01~50時間、好ましくは0.1~15時間である。

【0048】また式(1)の化合物は下記の反応式(4)(化26)により製造することもできる。

【0049】(化26)



【0050】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $X$ は前記の意味を表す。)

式(8)で表される化合物と式(9)で表される化合物との反応により容易に、かつ高収率で製造することができる。

【0051】反応は必要により塩基あるいは触媒の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属類、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化アルカリ土類金属類、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化アルカリ金属類、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のアルカリ金属アルコラート類、酸化ナトリウム等のアルカリ金属酸化物類、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩類、燐酸三カリウム、燐酸三ナトリウム、燐酸一水素二カリウム、燐酸一水素二ナトリウム等の燐酸塩類、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩類、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等有機塩基類を使用することができる。

【0052】溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類を用いることができる。

【0053】反応温度および反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は $-30 \sim$

200℃、好ましくは-20~150℃、反応時間は0.01~50時間、好ましくは0.1~15時間である。出発物質である式(8)で表される化合物は式(1)で表される化合物のR、が水素原子の化合物であり本発明の反応式(1)の方法により製造することができる。

【0054】式(1)で表される化合物は異性体(cis-及びtrans-異性体)並びに互変異性体として存在しうる。また、テトラヒドロフラン環の3位に不斉炭素が存在し、光学活性異性体、ラセミ体及び任意の割合の混合物として存在しうる。この種の全ての異性体及び互変異性体、並びにその混合物も本発明に包含される。

【0055】また、式(4)あるいは式(6)で表される出発物質は公知化合物あるいは類似の公知方法に従って製造することができる化合物であり、WO91/01978公報、特開平3-218370公報、特開平3-291267公報、特開平4-273863公報、特開平4-243876公報、特開平4-074158公報、特開平4-120054公報；等に従い製造することができる。

【0056】従来より、トリアジン環を有する殺虫性化合物は数多く知られている。しかしながらこれらの殺虫性化合物の中に見るべき活性のある化合物はピリジン誘導体、あるいはチアゾール誘導体に限られていた。しかし、本発明の式(1)で表される化合物はピリジン、チアゾールを持たないにもかかわらず極めて卓越した殺虫作用を示す。また(テトラヒドロ-3-フランル)メチル基を(テトラヒドロ-2-フランル)メチル基に変換すると全く活性が消失することは驚くべきことである。

【0057】本発明の式(1)で表される誘導体は強力な殺虫作用を持ち、殺虫剤として農業、園芸、畜産、林業、防疫、家屋等の多様な場面において使用することができる。また、本発明の式(1)で表される誘導体は植物、高等動物、環境等に対して害を与えることなく、有害昆虫に対して的確な防除効果を発揮する。

【0058】その様な害虫としては例えば、アワヨトウ、イネヨトウ、フタオビコヤガ、タマナヤガ、ワタアカキリバ、オオタバコガ、ワタミムシ、シロイチモシヨトウ、ハスモンヨトウ、カブラヤガ、ヨトウガ、タマナギンウワバ、ニカメイガ、コブノメイガ、サンカメイガ、ナシオオシンクイ、ハイマダラメイガ、マメノメイガ、イネツトムシ、ワタアカミムシ、ジャガイモガ、モンシロチョウ、ノシノマダラメイガ、チャノコカクモンハマキ、キンモンホソガ、ミカンハモグリガ、ブドウホソハマキ、ナシヒメシンクイ、コドリガ、マメシンクイガ、モモシンクイガ、ブドウスカシバ、チャノホソガ、コナガ、イガ等の鱗翅目害虫；

【0059】タバココナジラミ、オンシツコナジラミ、ミカントゲコナジラミ、ワタアブラムシ、ユキヤナギア

ブラムシ、リンゴアブラムシ、リンゴワタムシ、モモアブラムシ、ダイコンアブラムシ、ニセダイコンアブラムシ、マメアブラムシ、コミカンアブラムシ、ミカンクロアブラムシ、ブドウネアブラムシ、ムギミドリアブラムシ、ジャガイモヒゲナガアブラムシ、チャノミドリヒメヨコバイ、フタテンヒメヨコバイ、ジャガイモヒメヨコバイ、ヒメトビウンカ、トビイロウンカ、セジロウンカ、ツラグロヨコバイ、タイワンヨコバイ、シロオオヨコバイ、ルビーロウムシ、オリーブカタカイガラムシ、サンホーゼカイガラムシ、リンゴカキカイガラムシ、アカマルカイガラムシ、アカホシマルカイガラムシ、ヤノネカイガラムシ、クワコナカイガラムシ、ミカンコナカイガラムシ、イセリアカイガラムシ、リンゴギジラミ、ミカンギジラミ、ミナミアオカメムシ、ホソヘリカメムシ、アメリカコバネナガカメムシ、ナシグンバイ等の半翅目害虫；

【0060】イネミズゾウムシ、ウタミゾウムシ、イネドロオイムシ、キスジノミハムシ、コロラドハムシ、テンサイトビハムシ、Diabrotica spp.、コクゾウ、ケシキスイ、ニジュウヤホシテントウ、インゲンマメゾウムシ、アズキゾウムシ、ヨツモンマメゾウムシ、ドウガネブイブイ、ヒメコガネ、マメコガネ、ゴマダラカミキリ、カンシャクシコメツキ、タバコシバンムシ、ヒメマルカツオブシムシ、コクヌストモドキ、ヒラタキクイムシ等の鞘翅目害虫；

【0061】アカイエカ、チカイエカ、ハマダラカ、ヒトスジシマカ、イネハモグリバエ、ダイズサヤタマバエ、イネカラバエ、イネミギウバエ、イエバエ、クロキンバエ、タマネギバエ、チチュウカイミバエ、ウリミバエ、ミカンコミバエ等の双翅目害虫；ネギアザミウマ、カキクダアザミウマ、ミナミキロアザミウマ、イネアザミウマ、チャノキイロアザミウマ等のアザミウマ目昆虫；クロゴキブリ、ヤマトゴキブリ、ワモンゴキブリ、チャバネゴキブリ、コバネイナゴ、トノサマバッタ等の直翅目害虫；

【0062】カブラハバチ等の膜翅目害虫；ナミハダニ、カンザワハダニ、ミカンハダニ、リンゴハダニ、チャノホコリダニ、ミカンサビダニ、ニセナシサビダニ、イエダニ、ツツガムシ類、ケナガコナダニ等のダニ目害虫；その他ノミ、シラミ、シロアリ、ヤスデ、ゲジゲジ、ムカデ類などをあげることができる。

【0063】本発明の式(1)で表される化合物を実際に施用する場合には、他の成分を加えずに単味の形で使用できるが、防除薬剤として使いやすくするため担体を配合して適用するのが一般的である。

【0064】本発明化合物の製剤化に当たっては、何らの特別の条件を必要とせず、一般農業に準じて当業技術の熟知する方法によって乳剤、水和剤、粉剤、粒剤、微粒剤、フロアブル剤、マイクロカプセル剤、油剤、エアゾール、熏煙剤、毒餌等の任意の剤型に調整でき、これ

らをそれぞれの目的に応じた各種用途に供しうる。

【0065】ここでいう担体とは、処理すべき部位への有効成分の到達を助け、また有効成分化合物の貯蔵、輸送、取扱いを容易にするために配合される液体、固体または気体の合成または天然の無機または有機物質を意味する。

【0066】適当な固体担体としては例えばモンモリロナイト、カオリナイト、ケイソウ土、白土、タルク、バーミキュライト、石膏、炭酸カルシウム、シリカゲル、硫安等の無機物質、大豆粉、錫屑、小麦粉、ペクチン、メチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ワセリン、ラノリン、流動パラフィン、ラード、植物油等の有機物質等があげられる。

【0067】適当な液体担体としては例えばトルエン、キシレン、クメン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素類、クロシン、鉱油等のパラフィン系炭化水素類、メチレンクロリド、クロロホルム、4塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチルエステル、酢酸ブチルエステル、脂肪酸グリセリンエステル等のエステル類アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、水等があげられる。

【0068】さらに本発明の式(1)で表される化合物の効力を増強するために、製剤の剤型、適用場面等を考慮して目的に応じてそれぞれ単独に、または組合わせて以下のような補助剤を使用することもできる。

【0069】乳化、分散、拡張、湿润、結合、安定化等の目的で使用する助剤としてはリグニンスルホン酸塩類等の水溶性塩基類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキル硫酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、多価アルコールエステル類等の非イオン性界面活性剤、ステアリン酸カルシウム、ワックス等の滑剤、イソプロピルヒドロジエンホスフェート等の安定剤、その他メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、アラビアゴム等があげられる。しかし、これらの成分は以上のものに限定されるものではない。

【0070】さらにこれら本発明の式(1)で表される化合物は2種以上の配合使用によって、より優れた殺虫活性を発現させることも可能であり、また他の生理活性物質、例えばアレスリン、テトラメトリン、レスメトリン、フェントリン、フラメトリン、ベルメトリン、シベルメトリン、デルタメトリン、シハロトリン、シブルト

リン、フェンプロパトリン、トラロメトリン、シクロプロトリン、フルシトリネート、フルバリネート、アクリナトリン、テフルトリン、シラフルオルフェン、ピフェントリン、エンベントリン等の合成ピレスロイド系殺虫剤およびこれらの各種異性体あるいは除虫菊エキス、

【0071】DDVP、シアノホス、フェンチオン、フェニトロチオン、ジクロルフェンチオン、テトラクロルビンホス、ジメチルビンホス、クロルフェンビンホス、プロバホス、メチルパラチオン、テメホス、ホキシム、アセフェート、イソフェンホス、サリチオン、DEP、EPN、エチオン、メカルバム、ピリダフェンチオン、ダイアジノン、ビリミホスメチル、エトリムホス、イソキサチオン、キナルホス、クロルビリホスメチル、クロルビリホス、ホサロン、ホスメット、メチダチオン、エストックス、バミドチオン、マラチオン、フェントエート、ジメトエート、ホルモチオン、チオメトン、エチルチオメトン、ホレート、テルブホス、オキシデプロホス、プロフェノホス、プロチオホス、スルプロホス、ピラクロホス、モノクロトホス、ナレド、ホスチアゼート等の有機リン系殺虫剤、

【0072】NAC、MTMC、MIPC、BPMC、XMC、PHC、MPMC、エチオフェンカルブ、ベンダイオカルブ、ビリミカルブ、カルボスルファン、ベンフラカルブ、ベンダイオカルブ、メソミル、オキサミル、アルジカルブ等のカーバメート系殺虫剤、

【0073】エトフェンプロックス、フブフェンプロックス等のアリアルプロピルエーテル系の殺虫剤、1-(3-フェノキシフェニル)-4-(4-エトキシフェニル)-4-メチルペンタン、1-(3-フェノキシ-4-フルオロフェニル)-4-(4-エトキシフェニル)-4-メチルペンタン等の芳香族アルカン系の殺虫剤、

【0074】硫酸ニコチン、ポリナクチン複合体、アベルメクチン、ミルベメクチン等の殺虫性天然物、カルタップ、チオシクラム、ベンスルタップ、ジフルベンズロン、クロルフルアズロン、テフルベンズロン、トリフルムロン、フルフェノクスロン、イミダクロプリド、ニテンピラム、プロプロフェジン、フェノキシカルブ、ビリプロキシフェン、メトブレネ、ハイドロブレネ、キノブレネ、ベンゾエピン等の殺虫剤、ケルセン、CPCBS、BPPS、テトラジホン、アミトラズ、ベンゾメート、フェノチオカーブ、ヘキサチアゾックス、酸化フェンブタスズ、ジエノクロル、クロフェンテジン、ピリダベン、フェンピロキシメート、テブフェンピラド等の殺ダニ剤、その他の殺虫剤、殺ダニ剤あるいは殺菌剤、殺根虫剤、除草剤、植物生長調整剤、肥料、土壌改良資材、BT剤、微生物の生産毒素、天然または合成の昆虫ホルモン攪乱剤、誘引剤、忌避剤、昆虫病原性微生物類や小動物類等その他の農薬等と混合することによりさらに効力の優れた多目的組成物をつくることもでき、また相乗

効果も期待できる。

【0075】なお、本発明の式(1)で表される化合物は光、熱、酸化等に安定であるが、必要に応じ酸化防止剤あるいは紫外線吸収剤、例えばBHT(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、BHA(ブチルヒドロキシアニソール)のようなフェノール誘導体、ビスフェノール誘導体、またフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、フェネチジンとアセトンの縮合物等のアリールアミン類あるいはベンゾフェノン系化合物類を安定剤として適量加えることにより、より効果の安定した組成物を得ることができる。

【0076】本発明の式(1)で表される化合物の殺虫剤は該化合物を0.0000001~95重量%、好ましくは0.0001~50重量%含有させる。

【0077】本発明殺虫剤を施用するには、一般に有効成分0.001~5000ppm、好ましくは0.01~1000ppmの濃度で使用するのが望ましい。また、10gあたりの施用量は、一般に有効成分で1~300gである。

【0078】

【実施例】次の参考例、及び実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれのみに限定されるものではない。

【0079】参考例 1 (テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリフラート

(テトラヒドロ-3-フラニル)メタノール50g、トシルクロライド95g、トリエチルアミン52g、THF450mlの混合物を8時間加熱還流した。不溶物を濾別後、反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：酢酸エチル：ヘキサン=1:7)で精製し、114.5gの3-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリフラートを得た。

【0080】参考例 2 (テトラヒドロ-3-フラニル)メチルプロマイド

三臭化リン10g、ピリジン0.8g、エーテル100mlの混合物に(テトラヒドロ-3-フラニル)メタノール10gを30minで滴下し、その後5.5時間撹拌した。反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：酢酸エチル：ヘキサン=1:1)で精製し、8.6gの(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルプロマイドを得た。

NMR: $\delta$  TMS (CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 1.62-1.76(1H, m), 2.05-2.16(1H, m), 2.70(1H, septet, J=7.3Hz), 3.40(2H, dd, J=1.5Hz, J=7.3Hz), 3.45-3.53(1H, m), 3.60(1H, dd, J=5.1Hz, J=8.8Hz), 3.80(1H, t, J=7.3Hz), 3.89-3.95(1H, m)

【0081】参考例 3 1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-2-ニトログアニジン

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン3.0g、S-メチル-N-ニトロイソチオウレア4.39g、エタノール20ml、DMAP0.1gの混合物

を、8時間加熱還流した。反応液を減圧濃縮し、得られた粗油状物をカラムクロマトグラフィーで精製し、1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-2-ニトログアニジンとして、1.30gの白色結晶を得た。

【0082】参考例 4 1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-2-ニトロ-3-メチルグアニジン

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン0.55g、S-メチル-N-ニトロ-N'-メチルイソチオウレア0.30g、エタノール10ml、DMAP0.1gの混合物を、4時間加熱還流した。反応液を減圧濃縮し、得られた粗油状物をカラムクロマトグラフィーで精製し、1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-2-ニトロ-3-メチルグアニジンとして、0.07gの白色結晶を得た。

【0083】参考例 5 (テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリフラート

3-テトラヒドロフランメタノール2.0g、無水トリフルオロメタンスルホン酸5.9g、ピリジン2.0g、ジクロロメタン50mlを室温で1時間撹拌した。反応溶液に水を注ぎ有機層を分取、1規定塩酸、水、飽和食塩水で洗浄、乾燥、濃縮し4.0gの(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリフラートを得た。

【0084】実施例 1 1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-2-(ニトロイミノ)-5-メチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(化合物No.1)

1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-2-ニトログアニジン1.10g、ホルムアルデヒド(35%水溶液)1.53g、メチルアミン(40%水溶液)0.69g、エタノール20mlの混合物を、50℃で4時間撹拌した。反応液を減圧濃縮し、得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで精製し、1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-2-(ニトロイミノ)-5-メチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン1.50gを白色結晶として得た。

【0085】実施例 2 1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-2-(ニトロイミノ)-3,5-ジメチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(化合物No.2)

1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-2-(ニトロイミノ)-5-メチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン0.30g、水素化ナトリウム0.054g、DMF7mlの混合物を、50℃で30分間撹拌した。次に、メチルヨウダイド0.21gを加え70℃で2時間撹拌した。反応液を飽和食塩水に排出し、塩化メチレンで数回抽出し、塩化メチレン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮し、得られた粗油状物をカラムクロマトグラフィーで精製し、0.15gの1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-2-(ニ

トロイミノ)-3, 5-ジメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンを得た。

【0086】実施例 3 1-[(テトラヒドロ-3-フランイル)メチル]-2-(ニトロイミノ)-3-アリル-5-メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン(化合物No. 5)

1-[(テトラヒドロ-3-フランイル)メチル]-2-(ニトロイミノ)-5-メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン0.30g, 水素化ナトリウム0.054g, DMF 7mlの混合物を50℃で30分間攪拌した。次に、アリルブロミド0.19gを加え、70℃で2時間攪拌した。反応液を飽和食塩水に排出し、塩化メチレンで数回抽出し、塩化メチレン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮し、得られた粗油状物をカラムクロマトグラフィーで精製し、0.26gの1-[(テトラヒドロ-3-フランイル)メチル]-2-(ニトロイミノ)-3-アリル-5-メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンを得た。

【0087】実施例 4 1-[(テトラヒドロ-3-フランイル)メチル]-2-(ニトロイミノ)-3, 5-ジメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン(化合物No. 2)

1, 5-ジメチル-2-ニトロイミノヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン2.5g, DMF 12ml中に室温で60%水素化ナトリウム0.65gを加え1時間攪拌後、室温で3-テトラヒドロフランメチルトリフラート4.0gを加え、50℃で2時間攪拌した。室温に冷却後、反応液を水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出、乾燥、濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル:ヘキサン=1:1)で精製し、1.9gの1-[(テトラヒドロ-3-フランイル)メチル]-2-(ニトロイミノ)-3, 5-ジメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンを得た。

【0088】実施例 5 5-エチル-3-メチル-2-ニトロイミノ-1-(テトラヒドロ-3-フランイル)メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン(化合物No. 6)

5-エチル-1-メチル-2-ニトロイミノヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン0.50g, アセトニトリ

ル中、室温で水素化ナトリウム0.12gを加え、50℃で1時間攪拌後、室温で(テトラヒドロ-3-フランイル)メチルトリフラート0.60gを加え、50℃で2時間攪拌した。反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル:アセトン=2:1)で精製し、0.50gの5-エチル-3-メチル-2-ニトロイミノ-1-(テトラヒドロ-3-フランイル)メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンを得た。

【0089】実施例 6 5-ベンジル-3-メチル-2-ニトロイミノ-1-(テトラヒドロ-3-フランイル)メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン(化合物No. 8)

(テトラヒドロ-3-フランイル)メチルプロマイド1.70g, 5-ベンジル-1-メチル-2-ニトロイミノヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン3.50g, KOH 0.8g, DMF 10gを120℃で5時間攪拌後、反応液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出、水洗、乾燥、濃縮して得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル:アセトン=2:1)で精製し、0.70gの5-ベンジル-3-メチル-2-ニトロイミノ-1-(テトラヒドロ-3-フランイル)メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンを得た。

【0090】参考例 6

試験例において比較化合物として用いる比較化合物

(1)を、実施例1と同様にして合成した。その物性を以下に示す。

$\delta_{\text{TMS}}(\text{CDCl}_3)(\text{ppm})$ : 1.40-1.57(1H, m), 1.77-2.10(3H, m), 2.67(3H, s), 3.00-3.14(1H, m), 3.05(3H, s), 3.67-4.18(4H, m), 4.30(2H, s), 4.35(1H, d, J=12.5), 4.61(1H, d, J=12.5)

$\nu_{\text{max}}(\text{KBr})(\text{cm}^{-1})$ : 1610, 1363, 1308, 1054

m.p.: 143-145℃

【0091】上記実施例1から6と同様の方法に従って、合成した式(1)の化合物の代表例を上記実施例の化合物と共に第1表(表1~3)に示した。

【0092】

【表1】



第1表

化合物No. R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	物 性 値
1 H Me	$\delta_{\text{TMS}}$ (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm): 1.61-1.71 (1H, m), 2.01-2.11 (1H, m), 2.67-2.72 (1H, m), 2.63 (3H, s), 3.41-3.60 (2H, m), 3.78-3.95 (4H, m), 4.30 (2H, s), 4.35 (2H, s), 9.62 (1H, br-s) $\nu_{\text{max}}$ (KBr) (cm <sup>-1</sup> ): 3294, 2869, 1596, 1188 m.p.: 117.5-118.9°C
2 Me Me	$\delta_{\text{TMS}}$ (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm): 1.63-1.71 (1H, m), 2.02-2.12 (1H, m), 2.54-2.63 (1H, m), 2.67 (3H, s), 3.05 (3H, s), 3.28-3.93 (6H, m), 4.29 (2H, s), 4.32 (2H, s) $\nu_{\text{max}}$ (neat) (cm <sup>-1</sup> ): 3432, 2940, 2873, 1603, 1375, 1290
3 Et Me	$\delta_{\text{TMS}}$ (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm): 1.24 (3H, t, J=7.3Hz), 1.58-1.71 (1H, m), 1.89-2.19 (1H, m), 2.59-2.62 (1H, m), 2.67 (3H, s), 3.31-3.57 (3H, m), 3.69-3.92 (4H, m), 4.36 (2H, s), 4.39 (2H, s) $\nu_{\text{max}}$ (neat) (cm <sup>-1</sup> ): 1613, 1325
4 propargyl Me	$\delta_{\text{TMS}}$ (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm): 1.54-1.71 (1H, m), 2.00-2.13 (1H, m), 2.54-2.63 (1H, m), 2.38 (1H, t, J=2.2Hz), 2.65 (3H, s), 3.25- 3.96 (6H, m), 4.22 (2H, d, J=2.2Hz), 4.28 (2H, s), 4.36 (2H, s) $\nu_{\text{max}}$ (neat) (cm <sup>-1</sup> ): 3252, 1603, 1293

[0093]

[表2]

第1表 (つづき)

化合物No. R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	物 性 値
5 CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> Me	$\delta_{TMS}$ (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm): 1.54-1.70 (1H, m), 2.01-2.13 (1H, m), 2.54-2.62 (1H, m), 2.64 (3H, s), 3.26-3.94 (2H, m), 4.01 (2H, d, J=6.6Hz), 4.27 (2H, s), 4.34 (2H, s), 5.28-5.37 (2H, m), 5.77-5.92 (1H, m) $\nu_{max}$ (neat) (cm <sup>-1</sup> ): 2956, 1594, 1298
6 Me Et	$\delta_{TMS}$ (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm): 1.19 (3H, t, J=7.3), 1.57-1.69 (1H, m), 1.98-2.10 (1H, m), 2.50-2.62 (1H, m), 2.86 (2H, q, J=7.3), 3.04 (3H, s), 3.42 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 3.48 (1H, dd, J=5.1, J=8.8), 3.61 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 4.71-4.92 (3H, m), 4.36 (2H, s), 4.38 (2H, s) $\nu_{max}$ (neat) (cm <sup>-1</sup> ): 1606, 1379, 1273
7 Me Pr-iso	$\delta_{TMS}$ (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm): 1.19 (6H, d, J=6.6), 1.56-1.67 (1H, m), 1.98-2.11 (1H, m), 2.59-2.65 (1H, m), 3.04 (3H, s), 3.18 (1H, septet, J=6.6), 3.33 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 3.49 (1H, dd, J=5.9, J=8.8), 3.61 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 3.71-3.91 (3H, m), 4.43 (2H, s), 4.45 (2H, s) $\nu_{max}$ (neat) (cm <sup>-1</sup> ): 1609, 1386, 1272

【0094】

\* \* 【表3】

第1表 (つづき)

化合物No. R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	物 性 値
8 Me CH <sub>2</sub> Ph	$\delta_{TMS}$ (CDCl <sub>3</sub> ) (ppm): 1.59-1.69 (1H, m), 1.99-2.10 (1H, m), 2.46-2.58 (1H, m), 3.03 (3H, s), 3.32 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 3.45 (1H, dd, J=8.8, J=5.9), 3.60 (1H, dd, J=8.1, J=13.9), 3.70-3.89 (3H, m), 3.98 (2H, s), 4.31 (2H, s), 4.38 (2H, s), 7.36-7.40 (5H, m) $\nu_{max}$ (KBr) (cm <sup>-1</sup> ): 1604, 1388, 1289 m.p.: 111-114°C

【0095】次に製剤例をあげて本発明組成物を具体的に説明する。

## 製剤例 1

本発明化合物20部、ソルボール355S（東邦化学製、界面活性剤）10部、キシレン70部、以上を均一に攪拌混合して乳剤を得た。なお部は重量部を表す。

## 【0096】製剤例 2

本発明化合物10部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム2部、リグニンスルホン酸ナトリウム1部、ホ

ワイトカーボン5部、ケイソウ土82部、以上を均一に攪拌混合して水和剤100部を得た。

## 【0097】製剤例 3

本発明化合物0.3部、ホワイトカーボン0.3部を均一に混合し、クレー99.2部、フリレスA（三共製）0.2部を加えて均一に粉砕混合し、粉剤100部を得た。

## 【0098】製剤例 4

本発明化合物2部、ホワイトカーボン2部、リグニンス

ルホン酸ナトリウム2部、ベントナイト94部、以上を均一に粉碎混合後、水を加えて混練し、造粒乾燥して粒剤100部を得た。

【0099】製剤例 5

本発明化合物20部およびポリビニルアルコールの20%水溶液5部を充分攪拌混合した後、キサンタンガムの0.8%水溶液75部を加えて再び攪拌混合してフロアブル剤100部を得た。

【0100】製剤例 6

本発明化合物10部、カルボキシメチルセルロース3部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩1部、水84部を均一に\*

\*湿式粉碎し、フロアブル剤100部を得た。

【0101】次に、本発明の式(1)で表される化合物が優れた殺虫活性を有することを明確にするために以下の試験例により具体的に説明する。

試験例 1 ヒメトビウンカに対する効果

本発明化合物を所定濃度のアセトン溶液とし、数本に束ねたイネ苗(約3葉期)に3ml散布する。風乾後、処理苗を金網円筒で覆い、内部へヒメトビウンカ雌成虫10頭づつを放って25℃の恒温室に置き、48時間後に死虫率を調査した。結果を第2表(表4)に示した。

【0102】

【表4】

第2表 ヒメトビウンカに対する効果

供試化合物	死虫率(%)
	100ppm
化合物No. 1	30
化合物No. 2, 6, 7	100
比較化合物	0

比較化合物(1): 1-(4-(テトラヒドロ-2-フランイル)メチル)-2-ニト

ロイミン-5-メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン

【0103】試験例 2 抵抗性ツマグロヨコバイに対する効果

本発明化合物を所定濃度のアセトン溶液とし、数本に束ねたイネ苗(約3葉期)に3ml散布する。風乾後、処理苗を金網円筒で覆い、内部へ抵抗性ツマグロヨコバイ\*

\*雌成虫10頭づつを放って25℃の恒温室に置き、48時間後に死虫率を調査した。結果を第3表(表5)に示した。

【0104】

【表5】

第3表 抵抗性ツマグロヨコバイに対する効果

供試化合物	死虫率(%)
	100ppm
化合物No. 1, 2, 6, 7, 8	100
比較化合物(1)	0

比較化合物(1): 1-(4-(テトラヒドロ-2-フランイル)メチル)-2-ニト

ロイミン-5-メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン

【0105】試験例 3 チャバネゴキブリに対する効果

供試化合物を所定濃度のアセトン溶液に調整し、直径9cm、深さ9cmのガラスシャーレに1mlづつ加え

た。シャーレを室内に静置してアセトンを留去させた後、チャバネゴキブリ雄の成虫を10頭づつ25℃で飼育して、48時間後に死虫率を測定した。結果を第4表(表6)に示した。

【0106】

\* \* 【表6】

第5表 チャバネゴキブリに対する効果

供試化合物	死虫率 (%) 1mg/dish
化合物No. 2	100
比較化合物 (2)	0

比較化合物 (2) : 1-(2-クロロビリジン-5-イルメチル)-2-ニトロ  
イミノ-5-メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン

【0107】

【発明の効果】本発明の式 (1) で表される新規 (テトラヒドロ-3-フランル) メチルトリアジン誘導体は高い殺虫力と広い殺虫スペクトラムを有する化合物である。本発明の式 (1) で表される新規 (テトラヒドロ-

3-フランル) メチルトリアジン誘導体は本発明の製造法により容易に製造することができる。また、本発明の式 (1) で表される新規 (テトラヒドロ-3-フランル) メチルトリアジン誘導体を含有する農薬は殺虫剤として優れた特性を具備し有用である。